

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-191607

(P2003-191607A)

(43) 公開日 平成15年7月9日 (2003.7.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B 2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 2 H 0 8 6

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2001-394467 (P2001-394467)

(22) 出願日 平成13年12月26日 (2001. 12. 26)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 鈴木 勝喜

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 小林 孝史

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外 3 名)

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC06

2H086 BA15 BA33 BA34 BA35 BA46

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用シート

(57) 【要約】

【課題】 色材受容層がひび割れ等の発生がなく強固であると共に、画像の印画濃度、および光沢感に優れるインクジェット記録用シートを提供する。

【解決手段】 支持体表面に、色材受容層を有するインクジェット記録用シートであって、前記色材受容層が、無機微粒子、水溶性樹脂、及びホウ素化合物を含有する塗布液を塗布した塗布層を架橋硬化させた層であり、前記架橋硬化が、(1) 前記塗布液を塗布すると同時、

(2) 前記塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥を示す前、又は(3) 前記塗布液を塗布して形成される塗布層を乾燥して塗膜を形成した後、のいずれかのときに、pH 8以上の塩基性溶液を前記塗布層又は塗膜に付与することにより行われるを特徴とするインクジェット記録用シートである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体表面に、色材受容層を有するインクジェット記録用シートであって、前記色材受容層が、無機微粒子、水溶性樹脂、及びホウ素化合物を含有する塗布液を塗布した塗布層を架橋硬化させた層であり、前記架橋硬化が、(1) 前記塗布液を塗布すると同時、

(2) 前記塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥を示す前、又は(3) 前記塗布液を塗布して形成される塗布層を乾燥して塗膜を形成した後、のいずれかのときに、pH 8 以上の塩基性溶液を前記塗布層又は塗膜に付与することにより行われることを特徴とするインクジェット記録用シート。

【請求項 2】 前記ホウ素化合物が、前記水溶性樹脂 1 に対して質量比で 0.05~0.50 含有されている請求項 1 に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 3】 前記無機微粒子が、平均一次粒子径 20 nm 以下の気相法シリカである請求項 1 又は 2 に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 4】 前記水溶性樹脂が、ポリビニルアルコールである請求項 1~3 のいずれかに記載のインクジェット記録用シート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性インク、油性インク等の液状インクや、常温では固体であり、熔融液状化させて印画に供する固体状インク等を用いたインクジェット記録に適した被記録材に関し、詳しくは、インク受容性能に優れたインクジェット記録用シートに関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、情報産業の急速な発展に伴い、種々の情報処理システムが開発され、その情報システムに適した記録方法および装置も開発され、各々実用化されている。上記記録方法の中で、インクジェット記録方法は、多種の記録材料に記録可能なこと、ハード(装置)が比較的安価であること、コンパクトであること、静粛性に優れること等の点から、オフィスは勿論、いわゆるホームユースにおいても広く用いられてきている。

【0003】また、近年のインクジェットプリンタの高解像度化に伴い、いわゆる写真ライクな高画質記録物を得ることも可能になってきた。さらに、ハード(装置)の発展に伴って、インクジェット記録用の記録シートも各種開発されてきている。上記インクジェット記録用の記録シートに要求される特性としては、一般的に、

(1) 速乾性があること(インクの吸収速度が大きいこと)、(2) インクドットの径が適正で均一であること(ニジミのないこと)、(3) 粒状性が良好であること、(4) ドットの真円性が高いこと、(5) 色濃度が高いこと、(6) 彩度が高いこと(くすみのないこと)、(7) 印画部の耐光性、耐水性が良好なこと、

(8) 記録シートの白色度が高いこと、(9) 記録シートの保存性が良好なこと(長期保存で黄変着色を起こさないこと、長期保存で画像がにじまないこと)、(10) 変形しにくく、寸法安定性が良好であること(カールが十分小さいこと)、(11) ハード走行性が良好であること等が挙げられる。更に、いわゆる写真ライクな高画質記録物を得る目的で用いられるフォト光沢紙の用途としては、上記特性に加えて、光沢性、表面平滑性、銀塩写真に類似した印画紙状の風合い等も要求される。

【0004】ここで、特開平 11-115308 号公報には、平均一次粒子径が 10 nm 以下の気相法(乾式法)シリカを pH が 8 以上のアルカリ雰囲気下で低鹼化度のポリビニルアルコール(PVA)とブレンドした後に分散して得られた塗布液を塗布し、該塗布後に生乾きの状態で、さらに PVA の硬化剤を含む pH が 8 以上の塗布液を塗布し、乾燥させて色材受容層を形成する方法が記載されている。しかし、当該方法によると、画像の印画濃度が低く、十分な光沢感を得ることができない。

【0005】また、特開平 10-181190 号公報には、凝集体顔料をカチオン性樹脂含有液中で微粉砕分散し、粒径を 500 nm 以下とした顔料を含有する塗布液を塗布して色材受容層を形成する方法が記載されているが、やはり、画像の印画濃度が低く、光沢感が不十分である。

【0006】また、特開平 12-211235 号公報には、気相法シリカと、ポリジアリルアミン誘導体の構成単位を有するカチオン性ポリマーを含有するインクジェット記録用シートが記載されているが、これも画像の印画濃度、および光沢感が低い。さらに、特開平 12-211241 号公報には、気相法シリカを含有する pH 1.0~4.5 の水分散液を用いるインクジェット記録用塗布液が記載されているが、これも画像の印画濃度、および光沢感が低く、さらには、記録用シートの表面にひび割れが発生してしまうという問題もある。

【0007】また、気相法シリカをカチオン性ポリマーで分散した後に、PVA および PVA の硬化剤を添加した塗布液を塗布し、低温で乾燥する方法も提案されているが、塗布液が凝集しやすく、やはり画像の光沢感が不十分である。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、色材受容層がひび割れ等の発生がなく強固であると共に、画像の印画濃度、および光沢感に優れるインクジェット記録用シートを提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための手段は以下の通りである。即ち、

<1> 支持体表面に、色材受容層を有するインクジェット記録用シートであって、前記色材受容層が、無機微

粒子、水溶性樹脂、及びホウ素化合物を含有する塗布液を塗布した塗布層を架橋硬化させた層であり、前記架橋硬化が、(1)前記塗布液を塗布すると同時、(2)前記塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥を示す前、又は(3)前記塗布液を塗布して形成される塗布層を乾燥して塗膜を形成した後、のいずれかのときに、pH 8以上の塩基性溶液を前記塗布層又は塗膜に付与することにより行われるを特徴とするインクジェット記録用シートである。

【0010】<2> 前記ホウ素化合物が、前記水溶性樹脂1に対して質量比で0.05~0.50含有されている<1>に記載のインクジェット記録用シートである。

<3> 前記無機微粒子が、平均一次粒子径20nm以下の気相法シリカである<1>又は<2>に記載のインクジェット記録用シートである。

<4> 前記水溶性樹脂が、ポリビニルアルコールである<1>~<3>のいずれかに記載のインクジェット記録用シートである。

【0011】

【発明の実施の形態】《インクジェット記録用シート》本発明のインクジェット記録用シートは、支持体表面に、色材受容層を有するインクジェット記録用シートであって、前記色材受容層が、無機微粒子、水溶性樹脂、及びホウ素化合物を含有する塗布液(以下、第1の塗布液ということがある。)を塗布した塗布層を架橋硬化させた層であり、前記架橋硬化が、(1)前記塗布液を塗布すると同時、(2)前記塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥を示す前、又は(3)前記塗布液を塗布して形成される塗布層を乾燥して塗膜を形成した後、のいずれかのときに、pH 8以上の塩基性溶液(以下、第2の塗布液ということがある。)を前記塗布層又は塗膜に付与することにより行われるを特徴とする。

【0012】本発明のインクジェット記録用シートは、ホウ素化合物を含有する塗布液を塗布した後に、塩基性溶液を付与して塗布層を架橋硬化させて色材受容層を形成することで、画像の印画濃度、および光沢感を向上させることができる。

【0013】〈色材受容層〉まず、色材受容層に含まれる各材料について説明する。本発明における色材受容層は、少なくとも、無機微粒子と水溶性樹脂とホウ素化合物とを含有し、必要に応じて、カチオン性樹脂、界面活性剤、媒染剤等を含有してもよい。

【0014】(無機微粒子)前記無機微粒子としては、気相法シリカ、含水シリカ微粒子、コロイダルシリカ、二酸化チタン、硫酸バリウム、珪酸カルシウム、ゼオライト、カオリナイト、ハロイサイト、雲母、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、ペーライト、擬ペーライト等が挙げられる。これらは、そ

れぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも気相法シリカが好ましく、該気相法シリカと他の無機微粒子とを併用する場合、全無機微粒子中、気相法シリカの含有量は、90質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることがさらに好ましい。

【0015】ここで、シリカ微粒子は、通常その製造法により湿式法粒子と乾式法(気相法)粒子とに大別される。上記湿式法では、ケイ酸塩の酸分解により活性シリカを生成し、これを適度に重合させ凝集沈降させて含水シリカを得る方法が主流である。一方、気相法は、ハロゲン化珪素の高温気相加水分解による方法(火炎加水分解法)、ケイ砂とコークスとを電気炉中でアークによって加熱還元気化し、これを空気で酸化する方法(アーク法)によって無水シリカを得る方法が主流であり、前記「気相法シリカ」とは当該気相法によって得られた無水シリカ微粒子を意味する。

【0016】上記気相法シリカは、上記含水シリカと表面のシラノール基の密度、空孔の有無等に相違があり、異なった性質を示すが、空隙率が高い三次元構造を形成するのに適している。この理由は明らかではないが、含水シリカの場合には、微粒子表面におけるシラノール基の密度が5~8個/nm<sup>2</sup>で多く、シリカ微粒子が密に凝集(アグリゲート)し易く、一方、気相法シリカの場合には、微粒子表面におけるシラノール基の密度が2~3個/nm<sup>2</sup>であり少ないことから疎な軟凝集(フロキュレート)となり、その結果、空隙率が高い構造になるものと推定される。

【0017】上記気相法シリカは、比表面積が特に大きいので、インクの吸収性、保持の効率が高く、また、屈折率が低いので、適切な粒子径まで分散をおこなえば色材受容層に透明性を付与でき、高い色濃度と良好な発色性が得られるという特徴がある。色材受容層が透明であることは、OHP等透明性が必要とされる用途のみならず、フォト光沢紙等の記録用シートに適用する場合でも、高い色濃度と良好な発色性光沢を得る観点で重要である。

【0018】上記気相法シリカの平均一次粒子径としては20nm以下であることが好ましく、10nm以下であることがより好ましく、3~10nmであることが最も好ましい。上記気相法シリカは、シラノール基による水素結合によって粒子同士が付着しやすいため、平均一次粒子径が20nm以下の場合に空隙率の大きい構造を形成することができる。

【0019】(水溶性樹脂)前記水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリビニルアセタール、セルロース系樹脂〔メチルセルロース(MC)、エチルセルロース(EC)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)、カルボキシメチルセルロース(CMC)等〕、キチン類、キトサン類、デンプン;エーテル結合

10

20

30

40

50

を有する樹脂であるポリエチレンオキシド (PEO)、ポリプロピレンオキシド (PPO)、ポリエングリコール (PEG)、ポリビニルエーテル (PVE); アミド基またはアミド結合を有する樹脂であるポリアクリルアミド (PAAM)、ポリビニルピロリドン (PVP)、並びに、解離性基としてカルボキシル基を有する、ポリアクリル酸塩、マレイン酸樹脂、アルギン酸塩、ゼラチン類等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0020】これらの中でもポリビニルアルコールが好ましく、該ポリビニルアルコールと他の水溶性樹脂とを併用する場合、全水溶性樹脂中、ポリビニルアルコールの含有量は、90質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることがさらに好ましい。

【0021】上記ポリビニルアルコールとしては、ポリビニルアルコール (PVA) に加えて、カチオン変性ポリビニルアルコール、アニオン変性ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールおよびその他ポリビニルアルコールの誘導体も含まれる。上記ポリビニルアルコールは1種単独でもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0022】上記PVAは、その構造単位に水酸基を有するが、この水酸基とシリカ微粒子表面のシラノール基とが水素結合を形成して、シリカ微粒子の二次粒子を鎖単位とする三次元網目構造を形成しやすくする。これは上記三次元網目構造の形成によって、空隙率の高い多孔質構造の色材受容層を形成しうると考えられる。インクジェット記録において、上述のようにして得た多孔質の色材受容層は、毛細管現象によって急速にインクを吸収し、インクニジミのない真円性の良好なドットを形成することができる。

【0023】上記ポリビニルアルコール (水溶性樹脂) の含有量としては、該含有量の過少による、膜強度の低下や、乾燥時のひび割れを防止し、さらに、該含有量の過多によって、該空隙が樹脂によってふさがれやすくなり、空隙率が減少することでインク吸収性が低下するのを防止する観点から、色材受容層の全固形分質量に対して、9~40質量%が好ましく、12~33質量%がさらに好ましい。

【0024】上記ポリビニルアルコールは、ひび割れ防止の観点から数平均重合度が1800以上が好ましく、2000以上がさらに好ましい。また、透明性や色材受容層用塗布液の粘度の観点から、鹸化度88%以上のPVAがさらに好ましく、鹸化度95%以上のPVAが特に好ましい。

【0025】一気相法シリカとポリビニルアルコールとの含有比

気相法シリカ (他の無機微粒子と併用する場合には全無機微粒子; i) とポリビニルアルコール (他の水溶性樹脂と併用する場合には全水溶性樹脂; p) との含有比

(PB比 (i : p)、ポリビニルアルコール1質量部に対する気相法シリカの質量) は、色材受容層の膜構造にも大きな影響を与える。即ち、PB比が大きくなると、空隙率、細孔容積、表面積 (単位質量当り) が大きくなる。具体的には、上記PB比 (i : p) としては、該PB比が大きすぎることに起因する、膜強度の低下や、乾燥時のひび割れを防止し、さらに、該PB比が小さすぎることによって、該空隙が樹脂によってふさがれやすくなり、空隙率が減少することでインク吸収性が低下するのを防止する観点から、1.5 : 1~10 : 1が好ましい。

【0026】インクジェットプリンターの搬送系を通過する場合、記録用シートに応力が加わることがあるので、色材受容層には十分な膜強度を有していることが必要である。さらにシート状に裁断加工する場合、色材受容層の割れ、剥がれ等を防止する上でも色材受容層には十分な膜強度を有していることが必要である。この場合、上記PB比としては5 : 1以下が好ましく、インクジェットプリンターで高速インク吸収性をも確保する観点からは、2 : 1以上であることが好ましい。

【0027】例えば、平均一次粒子径が20nm以下の無水シリカ微粒子と水溶性樹脂とをPB比2 : 1~5 : 1で水溶液中に完全に分散した塗布液を支持体上に塗布し、該塗布層を乾燥した場合、シリカ微粒子の二次粒子を鎖単位とする三次元網目構造が形成され、平均細孔径が30nm以下、空隙率が50%~80%、細孔比容積0.5ml/g以上、比表面積が100m<sup>2</sup>/g以上の、透光性の多孔質膜を容易に形成することができる。

【0028】(ホウ素化合物) 本発明のインクジェット記録用シートの色材受容層は、ホウ素化合物を含有する。該ホウ素化合物によって前記水溶性樹脂を架橋し塗布層を硬化して、色材受容層を形成する。前記ホウ素化合物は、第1の塗布液中に、前記水溶性樹脂1に対して質量比で0.05~0.50含有されていることが好ましく、0.08~0.30含有されていることがより好ましい。ホウ素化合物が上記範囲含有されていることにより、水溶性樹脂を十分に架橋してひび割れ等を防止することができる。また、ホウ素化合物を第2の塗布液に加えるのに比べ、画像の印画濃度及び光沢感を向上させることができる。なお、第1の塗布液中のホウ素化合物の濃度としては、0.05~10質量%であることが好ましく、0.1~7質量%であることがより好ましい。

【0029】前記ホウ素化合物としては、例えば、硼砂、硼酸、硼酸塩 (例えば、オルト硼酸塩、InB<sub>3</sub>O<sub>3</sub>、ScBO<sub>3</sub>、YBO<sub>3</sub>、LaBO<sub>3</sub>、Mg<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Co<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、二硼酸塩 (例えば、Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Co<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、メタ硼酸塩 (例えば、LiBO<sub>2</sub>、Ca(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、NaBO<sub>2</sub>、KBO<sub>2</sub>)、四硼酸塩 (例えば、Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O)、五硼酸塩 (例えば、KB<sub>5</sub>O<sub>8</sub>·4H<sub>2</sub>O、Ca<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>·7H<sub>2</sub>O、C

s B<sub>5</sub>O<sub>5</sub>) 等が挙げられる。中でも、ポリビニルアルコールと速やかに架橋反応を起こす点で、硼砂、硼酸、硼酸塩が好ましく、硼酸がより好ましい。また、グリオキサール、メラミン・ホルムアルデヒド（例えば、メチロールメラミン、アルキル化メチロールメラミン）、メチロール尿素、レゾール樹脂、ポリイソシアネート、エポキシ樹脂等を併用することもできる。

【0030】更に、上記ポリビニルアルコールにゼラチンを併用する場合には、ゼラチンの硬膜剤として知られている下記化合物を併用することができる。例えば、ホルムアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒド等のアルデヒド系化合物；ジアセチル、シクロペンタンジオン等のケトン系化合物；ビス（2-クロロエチル尿素）-2-ヒドロキシ-4, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジクロロ-6-S-トリアジン・ナトリウム塩等の活性ハロゲン化合物；ジビニルスルホン酸、1, 3-ビニルスルホニル-2-プロパノール、N, N'-エチレンビス（ビニルスルホニルアセタミド）、1, 3, 5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-S-トリアジン等の活性ビニル化合物；ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントイン等のN-メチロール化合物；

【0031】1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート系化合物；米国特許明細書第3017280号、同第2983611号に記載のアジリジン系化合物；米国特許明細書第3100704号に記載のカルボキシイミド系化合物；グリセロールトリグリシジルエーテル等のエポキシ系化合物；1, 6-ヘキサメチレン-N, N'-ビスエチレン尿素等のエチレンイミノ系化合物；ムコクロル酸、ムコフェノキシクロル酸等のハロゲン化カルボキシアリデヒド系化合物；2, 3-ジヒドロキシジオキサン等のジオキサン系化合物；クロム明ばん、カリ明ばん、硫酸ジルコニウム、酢酸クロム等である。尚、上記架橋剤は、一種単独でも、2種以上を組合わせて併用してもよい。

【0032】（カチオン性樹脂）前記無機微粒子は、カチオン性樹脂で分散して用いることが好ましい。上記カチオン性樹脂は、特に限定されないが、水溶性、または、水性エマルジョンタイプなどを好適に使用できる。該カチオン性樹脂としては、例えば、ジシアンジアミド-ホルマリン重縮合物に代表されるジシアン系カチオン樹脂、ジシアンアミド-ジエチレントリアミン重縮合物に代表されるポリアミン系カチオン樹脂、エピクロルヒドリン-ジメチルアミン付加重合物、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド-SO<sub>2</sub>共重合物、ジアリルアミン塩-SO<sub>2</sub>共重合物、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、アリルアミン塩の重合物、ジアルキルアミノエチル（メタ）アクリレート4級塩重合物、アクリルアミド-ジアリルアミン塩共重合体等のポリカチオン系カチオン樹脂などが挙げられ、ジメチルジアリ

ルアンモニウムクロライド、モノメチルジアリルアンモニウムクロライドおよびポリアミジンが好ましく、耐水性の点からジメチルジアリルアンモニウムクロライド、及びモノメチルアンモニウムクロライドが特に好ましい。該カチオン性樹脂は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0033】上記カチオン樹脂の色材受容層中の添加量としては、無機微粒子100質量部に対して、1~30質量部が好ましく、さらに好ましくは3~20質量部の範囲で調節される。カチオン性樹脂は、粉碎分散前に少量添加して、所望の粒径になるまで粉碎分散した後、さらに添加してもよい。

【0034】（界面活性剤）前記第1の塗布液はノニオン若しくは両性界面活性剤を含有し、さらに前記第2の塗布液はノニオン系界面活性剤を含有することが好ましい。上記ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルおよびポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル類（例えば、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等）、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル類（例えば、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタントリオレート等）、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類（例えば、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレート等）、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル類（例えば、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット等）、グリセリン脂肪酸エステル類（例えば、グリセロールモノオレート等）、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル類（モノステアリン酸ポリオキシエチレングリセリン、モノオレイン酸ポリオキシエチレングリセリン等）、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類（ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノオレート等）、ポリオキシエチレンアルキルアミン等が挙げられ、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類が好ましい。該ノニオン系界面活性剤は、前記第1の塗布液および前記第2の塗布液において使用することができる。また、上記ノニオン系界面活性剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、前記第1の塗布液及び前記第2の塗布液の両液にノニオン系界面活性剤を用いる場合、同一のものでよいし、異なる種類のものであってもよい。

【0035】上記両性界面活性剤としては、アミノ酸型、カルボキシアニモニウムベタイン型、スルホンアニモニウムベタイン型、アンモニウム硫酸エステルベタイン型、イミダゾリウムベタイン型等が挙げられ、例え

ば、米国特許第3, 843, 368号明細書、特開昭59-49535号公報、同63-236546号公報、特開平5-303205号公報、同8-262742号公報、同10-282619号公報等に記載されているものを好適に使用できる。該両性界面活性剤としては、アミノ酸型両性界面活性剤が好ましく、該アミノ酸型両性界面活性剤としては、特開平5-303205号公報に記載されているように、例えば、アミノ酸（グリシン、グルタミン酸、ヒスチジン酸等）から誘導体化されたものであり、長鎖のアシル基を導入したN-アミノアシル酸およびその塩が挙げられる。上記両性界面活性剤は1種で使用してもよく、2種以上を併用してもよく、さらに、上記ノニオン系界面活性剤と併用してもよい。

【0036】第1の塗布液におけるノニオン若しくは両性界面活性剤の含有量としては、0.01~1質量%が好ましく、特に好ましくは0.03~0.6質量%である。また、第2の塗布液におけるノニオン系界面活性剤の含有量としては、0.001~0.5質量%が好ましく、特に好ましくは0.05~0.3%質量である。

【0037】（高沸点有機溶媒）前記第1の塗布液に上記ノニオン若しくは両性界面活性剤と高沸点有機溶剤とを含有させることで、インクジェット記録用シートのカラーを平坦に保つことができる。上記高沸点有機溶剤は水溶性のものが好ましく、該水溶性の高沸点有機溶剤としては、例えば、エチレングリコール、ポリビレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（DEGMBE）、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、グリセリンモノメチルエーテル、1, 2, 3-ブタントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 4-ペンタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、トリエタノールアミン、ポリエチレングリコール（重量平均分子量が400以下）等のアルコール類が挙げられ、好ましくはジエチレングリコールモノブチルエーテル（DEGMBE）である。

【0038】上記高沸点有機溶剤の塗布液中の含有量としては、0.05~1質量%が好ましく、特に好ましくは0.1~0.6質量%である。

【0039】（有機媒染剤）本発明においては、形成画像の耐水性、耐経時ニジミの更なる向上を図るために、色材受容層に有機媒染剤（以下、単に「媒染剤」という場合がある。）を含有することが好ましい。上記媒染剤としてはカチオン性のポリマー（カチオン性媒染剤）が好ましく、該媒染剤を色材受容層中に存在させることにより、アニオン性染料を色材として有する液状インクとの間で相互作用し色材を安定化し、耐水性や経時ニジミを向上させることができる。

【0040】しかし、これを直接色材受容層を形成するための第1の塗布液に添加すると、アニオン電荷を有す

る気相法シリカとの間で凝集を生ずる懸念があるが、独立の別の溶液として調製し塗布する方法を利用すれば、無機微粒子の凝集を懸念する必要はない。よって、本発明においては、上記気相法シリカとは別の第2の塗布液（塩基性溶液）に含有して用いることが好ましい。また、塩基性媒染剤（例えば、ポリアリルアミン）を用いることが好ましく、塩基性媒染剤を用いることにより、媒染剤としての役割と同時に、塩基性物質としての役割を果たし、塩基性物質を用いることなく塩基性溶液を調製することが可能となる。

【0041】上記カチオン性媒染剤としては、カチオン性基として、第1級~第3級アミノ基、または第4級アンモニウム塩基を有するポリマー媒染剤が好適に用いられるが、カチオン性の非ポリマー媒染剤も使用することができる。上記ポリマー媒染剤としては、第1級~第3級アミノ基およびその塩、または第4級アンモニウム塩基を有する単量体（媒染モノマー）の単独重合体や、該媒染モノマーと他のモノマー（以下、「非媒染ポリマー」という。）との共重合体または縮重合体として得られるものが好ましい。また、これらのポリマー媒染剤は、水溶性ポリマー、または水分散性のラテックス粒子のいずれの形態でも使用できる。

【0042】上記単量体（媒染モノマー）としては、例えば、トリメチルー-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチルー-m-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルー-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルー-m-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチルー-N-エチルー-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチルー-N-メチルー-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチルー-N-n-プロピルー-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチルー-N-n-オクチルー-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチルー-N-ベンジル- $\text{N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド}$ 、N, N-ジエチルー-N-ベンジル- $\text{N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド}$ 、N, N-ジメチルー-N-(4-メチル)ベンジル- $\text{N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド}$ 、N, N-ジメチルー-N-フェニル- $\text{N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド}$ 、

【0043】トリメチルー-p-ビニルベンジルアンモニウムプロマイド、トリメチルー-m-ビニルベンジルアンモニウムプロマイド、トリメチルー-p-ビニルベンジルアンモニウムスルホネート、トリメチルー-m-ビニルベンジルアンモニウムスルホネート、トリメチルー-p-ビニルベンジルアンモニウムアセテート、トリメチルー-m-ビニルベンジルアンモニウムアセテート、N, N, N-トリエチルー-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N, N, N-トリエチルー-N

10

20

30

40

50

-2-(3-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N,N-ジエチル-N-メチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N,N-ジエチル-N-メチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムアセテート、

【0044】N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドのメチルクロライド、エチルクロライド、メチルプロマイド、エチルプロマイド、メチルアイオダイド若しくはエチルアイオダイドによる4級化合物、またはそれらのアニオンを置換したスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、酢酸塩若しくはアルキルカルボン酸塩等が挙げられる。

【0045】具体的には、例えば、モノメチルジアリルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-(メタクリロイルオキシ)プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-(メタクリロイルオキシ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(メタクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(メタクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(メタクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(メタクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-(メタクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-(メタクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-(メタクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-(メタクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、

【0046】N,N-ジメチル-N-エチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、N,N-ジエチル-N-メチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-エチル-3-(メタクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムプロマイド、トリメチル-3-(メタクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムプロマイド、トリメチル-2-(メタクリロイルオ

キシ)エチルアンモニウムスルホネート、トリメチル-3-(メタクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムアセテート等を挙げることができる。その他、共重合可能なモノマーとして、N-ビニルイミダゾール、N-ビニル-2-メチルイミダゾール等も挙げられ。

【0047】上記非媒染ポリマーとは、第1級~第3級アミノ基およびその塩、または第4級アンモニウム塩基等の塩基性あるいはカチオン性部分を含まず、インクジェットインク中の染料と相互作用を示さない、あるいは相互作用が実質的に小さいモノマーをいう。上記非媒染モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステル；(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等の(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステル；(メタ)アクリル酸フェニル等の(メタ)アクリル酸アリールエステル；(メタ)アクリル酸ベンジル等のアラルキルエステル；スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等のビニルエステル類；酢酸アリル等のアリルエステル類；塩化ビニリデン、塩化ビニル等のハロゲン含有単量体；(メタ)アクリロニトリル等のシアン化ビニル；エチレン、プロピレン等のオレフィン類、等が挙げられる。

【0048】上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、アルキル部位の炭素数が1~18の(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル等が挙げられる。中でも、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレートが好ましい。上記非媒染モノマーも、一種単独で、または二種以上組合せて使用できる。

【0049】更に、ポリマー媒染剤として、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ポリメタクリロイルオキシエチル- $\beta$ -ヒドロキシエチルジメチルアンモニウムクロライド、ポリエチレニミン、ポリアリルアミンおよびその変性体、ポリアリルアミン塩酸塩、ポリアミド-ポリアミン樹脂、カチオン化でんぷん、ジシアンジアミドホルマリン縮合物、ジメチル-2-ヒドロキシプロピルアンモニウム塩重合体、ポリアミジン、ポリビニルアミン等も好ましいものとして挙げることができ、ポリアリルアミン及びポリアリルアミン変性体が特に好ましい。

【0050】上記ポリアリルアミン変性体は、アクリロニトリル、クロロメチルスチレン、TEMPO、エポキ

シヘキサン、ソルビン酸等をポリアリルアミンに2~50mol%付加したものであり、好ましくは、アクリルニトリル、クロロメチルスチレン、TEMPOの5~10mol%付加物であり、特にポリアリルアミンの5~10mol%TEMPO付加物が、オゾン褪色性防止効果を発揮する観点から好ましい。

【0051】上記媒染剤の分子量としては、重量平均分子量で2000~300000が好ましい。上記分子量が2000~300000の範囲にあると、耐水性および耐経時ニジミ性を向上させることができる。

【0052】本発明においては、媒染剤を第2の塗布液に含有させることにより、色材受容層の耐水性を向上させることができる。即ち、上記媒染剤を第1の塗布液に添加すると、該媒染剤はカチオン性であるので、表面にアニオン電荷を持つ気相法シリカとの共存下では凝集を生ずる場合があるが、媒染剤を含む第2の塗布液と第1の塗布液とをそれぞれを独立に調製し、個々に塗布する方法を採用すれば、無機微粒子の凝集を考慮する必要がなく、媒染剤の選択範囲が広がる。

【0053】(オゾン褪色防止剤) また、本発明のインクジェット記録用シートは、色材受容層にチオウレア、または、チオシアン酸塩等のオゾン褪色防止剤を含有することで、オゾン褪色を防止することができる。上記チオシアン酸塩としては、例えば、チオシアン酸アンモニウム、チオシアン酸亜鉛、チオシアン酸カルシウム、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸マグネシウム、チオシアン酸アルミニウム、チオシアン酸リチウム、チオシアン酸銀、チオシアン酸クロロメチル、チオシアン酸コバルト、チオシアン酸銅、チオシアン酸鉛、チオシアン酸バリウム、チオシアン酸ベンジル等が挙げられる。上記チオウレアおよびチオシアン酸塩は1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0054】本発明において上記チオウレア、または、チオシアン酸塩は第1の塗布液および第2の塗布液のいずれに添加してもよいが、液安定性の点から第2の塗布液に添加して色材受容層に付与するのが好ましい。上記チオウレア、または、チオシアン酸塩の色材受容層中の含有量としては、1~20質量%が好ましく、特に好ましくは2~10質量%である。該含有量が1質量%以上であることにより、オゾン褪色防止効果をより十分に発揮することができ、20質量%未満であることにより、ひび割れの発生をより十分に抑制することができる。

【0055】(他の成分) 色材受容層は、必要に応じて下記成分を含んでいてもよい。色材の劣化を抑制する目的で、各種の紫外線吸収剤、酸化防止剤、一重項酸素クエンチャー等の褪色防止剤を含んでいてもよい。上記紫外線吸収剤としては、桂皮酸誘導体、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾトリアゾリルフェノール誘導体等が挙げら

れる。例えば、 $\alpha$ -シアノフェニル桂皮酸ブチル、 $o$ -ベンゾトリアゾールフェノール、 $o$ -ベンゾトリアゾール- $p$ -クロロフェノール、 $o$ -ベンゾトリアゾール-2, 4-ジ- $t$ -ブチルフェノール、 $o$ -ベンゾトリアゾール-2, 4-ジ- $t$ -オクチルフェノール等が挙げられる。ヒンダートフェノール化合物も紫外線吸収剤として使用でき、具体的には少なくとも2位または6位のうち1カ所以上が分岐アルキル基で置換されたフェノール誘導体が好ましい。

10 【0056】また、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、オキサリックアシッドアニリド系紫外線吸収剤等も使用できる。例えば、特開昭47-10537号公報、同58-111942号公報、同58-212844号公報、同59-19945号公報、同59-46646号公報、同59-109055号公報、同63-53544号公報、特公昭36-10466号公報、同42-26187号公報、同48-30492号公報、同48-31255号公報、同48-41572号公報、同48-54965号公報、同50-10726号公報、米国特許第2, 719, 086号明細書、同3, 707, 375号明細書、同3, 754, 919号明細書、同4, 220, 711号明細書等に記載されている。

【0057】蛍光増白剤も紫外線吸収剤として使用でき、例えば、クマリン系蛍光増白剤等が挙げられる。具体的には、特公昭45-4699号公報、同54-5324号公報等に記載されている。

30 【0058】上記酸化防止剤としては、ヨーロッパ公開特許第223739号公報、同309401号公報、同309402号公報、同310551号公報、同第310552号公報、同第459416号公報、ドイツ公開特許第3435443号公報、特開昭54-48535号公報、同60-107384号公報、同60-107383号公報、同60-125470号公報、同60-125471号公報、同60-125472号公報、同60-287485号公報、同60-287486号公報、同60-287487号公報、同60-287488号公報、同61-160287号公報、同61-185483号公報、同61-211079号公報、同62-146678号公報、同62-146680号公報、同62-146679号公報、同62-282885号公報、同62-262047号公報、同63-051174号公報、同63-89877号公報、同63-88380号公報、同66-88381号公報、同63-113536号公報、

50 【0059】同63-163351号公報、同63-203372号公報、同63-224989号公報、同63-251282号公報、同63-267594号公報、同63-182484号公報、特開平1-2392



82号公報、特開平2-262654号公報、同2-71262号公報、同3-121449号公報、同4-291685号公報、同4-291684号公報、同5-61166号公報、同5-119449号公報、同5-188687号公報、同5-188686号公報、同5-110490号公報、同5-1108437号公報、同5-170361号公報、特公昭48-43295号公報、同48-33212号公報、米国特許第4814262号、同第4980275号公報等に記載のものが挙げられる。

【0060】具体的には、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、シクロヘキサン酸ニッケル、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、2-メチル-4-メトキシジフェニルアミン、1-メチル-2-フェニルインドール等が挙げられる。

【0061】上記褪色性防止剤は、単独でも2種以上を併用してもよい。この上記褪色性防止剤は、水溶性化、分散、エマルジョン化してもよく、マイクロカプセル中に含ませることもできる。上記褪色性防止剤の添加量としては、第1の塗布液の0.01~10質量%が好ましい。

【0062】また、色材受容層は、無機微粒子の分散性を高める目的で、各種無機塩類、pH調整剤として酸やアルカリ等を含んでもよい。更に、表面の摩擦帯電や剥離帯電を抑制する目的で、電子導電性を持つ金属酸化物微粒子を、表面の摩擦特性を低減する目的で各種のマット剤を含んでもよい。

#### 【0063】色材受容層の形成方法

次に、色材受容層の形成方法について説明する。本発明のインクジェット記録用シートにおける色材受容層は、無機微粒子、水溶性樹脂、及びホウ素化合物を含有する第1の塗布液を塗布した塗布層を架橋硬化させた層である。前記架橋硬化は、(1)前記塗布液を塗布すると同時、(2)前記塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥を示す前、又は

(3)前記塗布液を塗布して形成される塗布層を乾燥して塗膜を形成した後、のいずれかのときに、pH8以上の塩基性溶液(第2の塗布液)を前記塗布層又は塗膜に付与することにより行う。

【0064】本発明において、気相法シリカと、カチオン性樹脂と、ホウ酸と、PVAと、ノニオン若しくは両性界面活性剤と、高沸点有機溶剤とを含む塗布液(色材受容層用塗布液)は、例えば、以下のようにして調製で

きる。即ち、気相法シリカを水中に添加して、カチオン性樹脂を更に添加して、高圧ホモジナイザー、サンドミル等で分散した後、ホウ酸を加え、ポリビニルアルコール水溶液(例えば、気相法シリカの1/3程度の質量のPVAとなるように)を加え、さらにノニオン若しくは両性界面活性剤、高沸点有機溶剤を添加し、攪拌することによって調製することができる。得られた塗布液は均一ゾルであり、これを下記塗布方法で支持体上に塗布形成することにより、三次元網目構造を有する多孔質性の色材受容層を形成することができる。また、上記のように、ホウ酸をうすめた後にポリビニルアルコールを加えることにより、ポリビニルアルコールの部分的なゲル化を防止することができる。

【0065】本発明において、第1の塗布液は酸性溶液であることが好ましく、該塗布液のpHは5.0以下であることが好ましく、4.5以下であることがより好ましく、4.0以下であることが更に好ましい。塗布液のpHは、前記カチオン性樹脂の種類や添加量を適宜選定することで調整することができる。また、有機又は無機の酸を添加して調整してもよい。塗布液のpHが5.0以下であることにより、塗布液中におけるホウ素化合物による水溶性樹脂の架橋反応をより十分に抑制することができる。

【0066】第1の塗布液の塗布は、例えば、エクストルージョンダイコータ、エアードクターコータ、ブレードコータ、ロッドコータ、ナイフコータ、スクイズコータ、リバースロールコータ、バーコータ等の公知の塗布方法によりおこなうことができる。第1の塗布液の塗布量としては、50~300g/m<sup>2</sup>であることが一般的であり、100~250g/m<sup>2</sup>であることが好ましい。

【0067】第2の塗布液は、pHが8.0以上であることが必要であり、9.0以上であることが好ましく、9.2以上であることがより好ましく、9.5以上であることがさらに好ましい。塩基性溶液のpHが8.0未満であると色材受容層のひび割れが発生する。なお、このpH調整は、塩基性媒染剤(例えば、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン、及びこれらの変性体等)及び/又は塩基性物質(水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、アンモニア、エタノールアミン、エチレンジアミン、及びこれらの塩等)を用いることにより行うことができる。また、第2の塗布液中に第1の塗布液に用いた架橋剤をpHが8以上の条件のもとに添加してもよい。

【0068】第2の塗布液の塗布の時期としては、塗布後の塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に付与することが好ましい。ここで、「塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前」とは、通常、塗布液の塗布直後から数分間を指し、この間においては、塗布された塗布層中の溶剤の含有量が時間に比例して減少する現象である恒

10

20

30

40

50

率乾燥速度を示す。該恒率乾燥速度を示す時間については、化学工学便覧 (p. 707~712、丸善(株)発行、昭和55年10月25日)に記載されている。

【0069】上記の通り、第1の塗布液の塗布後、その塗布層が減率乾燥速度を示すようになるまで乾燥されるが、該乾燥は一般に40~180℃で0.5~10分間(好ましくは、0.5~5分間)おこなわれる。この乾燥時間としては、当然塗布量により異なるが上記範囲が適当である。

【0070】上記塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に第2の塗布液を付与する方法としては、(1)第2の塗布液を塗布層上に更に塗布する方法、(2)スプレー等の方法によって噴霧する方法、(3)第2の塗布液中に、該塗布層が形成された支持体を浸漬する方法、等が挙げられる。

【0071】上記方法(1)において、第2の塗布液を塗布する方法としては、例えば、カーテンフローコータ、エクストルージョンダイコータ、エアードクターコーター、ブレードコータ、ロッドコータ、ナイフコータ、スクイズコータ、リバースロールコータ、バーコータ等の公知の塗布方法を利用することができる。しかし、エクストルージョンダイコータ、カーテンフローコータ、バーコータ等のように、既に形成されている塗布層にコータが直接接触しない方法を利用することが好ましい。

【0072】第2の塗布液の塗布量としては、5~50 g/m<sup>2</sup>であることが一般的であり、10~30 g/m<sup>2</sup>であることが好ましい。

【0073】また、上記第2の塗布液は、第1の塗布液を塗布すると同時に付与してもよい。この場合、第1の塗布液及び第2の塗布液を、該第1の塗布液が支持体と接触するようにして支持体上に同時塗布(重層塗布)し、その後乾燥硬化させることにより色材受容層を形成することができる。

【0074】上記同時塗布(重層塗布)は、例えば、エクストルージョンダイコータ、カーテンフローコータを用いた塗布方法によりおこなうことができる。同時塗布の後、形成された塗布層は乾燥されるが、この場合の乾燥は、一般に塗布層を40~150℃で0.5~10分間加熱することによりおこなわれ、好ましくは、40~100℃で0.5~5分間加熱することによりおこなわれる。例えば、ホウ素化合物を使用する場合は、60~100℃で5~20分間加熱することが好ましい。

【0075】上記同時塗布(重層塗布)を、例えば、エクストルージョンダイコータによりおこなった場合、同時に吐出される二種の塗布液は、エクストルージョンダイコータの吐出口付近で、即ち、支持体上に移る前に重層形成され、その状態で支持体上に重層塗布される。塗布前に重層された二層の塗布液は、支持体に移る際、既に二液の界面で架橋反応を生じ易いことから、エクスト

ルージョンダイコータの吐出口付近では、吐出される二液が混合して増粘し易くなり、塗布操作に支障を来す場合がある。従って、上記のように同時塗布する際は、第1の塗布液および塩基性溶液の塗布と共に、更に架橋剤と反応しない材料からなるバリアー層液(中間層液)を上記二液間に介在させて同時三重層塗布することが好ましい。

【0076】上記バリアー層液は、ホウ素化合物と反応せず液膜を形成できるものであれば、特に制限なく選択できる。例えば、ホウ素化合物と反応しない水溶性樹脂を微量含む水溶液や、水等を挙げることができる。上記水溶性樹脂は、増粘剤等の目的で、塗布性を考慮して使用されるもので、例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ゼラチン等のポリマーが挙げられる。尚、バリアー層液には、上記媒染剤を含有させることもできる。

【0077】また、各工程における溶媒として水、有機溶媒、またはこれらの混合溶媒を用いることができる。この塗布に用いることができる有機溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、メトキシプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、酢酸エチル、トルエン等が挙げられる。

【0078】支持体上に色材受容層を形成した後、該色材受容層は、例えば、スーパーカレンダ、グロスカレンダ等を用い、加熱加圧下にロールニップ間を通してカレンダー処理を施すことにより、表面平滑性、光沢度、透明性および塗膜強度を向上させることが可能である。しかしながら、該カレンダー処理は、空隙率を低下させる要因となることがあるため(即ち、インク吸収性が低下することがあるため)、空隙率の低下が少ない条件を設定しておこなう必要がある。

【0079】カレンダー処理をおこなう場合のロール温度としては、30~150℃が好ましく、40~100℃がより好ましい。また、カレンダー処理時のロール間の線圧としては、50~400 kg/cmが好ましく、100~200 kg/cmがより好ましい。

【0080】上記色材受容層の層厚としては、インクジェット記録の場合では、液滴を全て吸収するだけの吸収容量をもつ必要があるため、層中の空隙率との関連で決定する必要がある。例えば、インク量が8 nL/mm<sup>2</sup>で、空隙率が60%の場合であれば、層厚が約15 μm以上の膜が必要となる。この点を考慮すると、インクジェット記録の場合には、色材受容層の層厚としては、10~50 μmが好ましい。

【0081】また、色材受容層の細孔径は、メジアン径で0.005~0.030 μmが好ましく、0.01~0.025 μmがより好ましい。上記空隙率および細孔

メジアン径は、水銀ボロシメーター（商品名：ボアサイザー 9320-PC2、（株）島津製作所製）を用いて測定することができる。

【0082】また、色材受容層は、透明性に優れていることが好ましいが、その目安としては、色材受容層を透明フィルム支持体上に形成したときのヘイズ値が、30%以下であることが好ましく、20%以下であることがより好ましい。上記ヘイズ値は、ヘイズメーター（HGM-2DP：スガ試験機（株））を用いて測定することができる。

【0083】〈支持体〉上記支持体としては、プラスチック等の透明材料よりなる透明支持体、紙等の不透明材料からなる不透明支持体のいずれをも使用できる。色材受容層の透明性を生かす上では、透明支持体または高光沢性の不透明支持体を用いることが好ましい。

【0084】上記透明支持体に使用可能な材料としては、透明性で、OHPやバックライトディスプレイで使用する時の輻射熱に耐え得る性質を有する材料が好ましい。該材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル類；ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等を挙げることができる。中でも、ポリエステル類が好ましく、ポリエチレンテレフタレートは特に好ましい。上記透明支持体の厚みとしては、特に制限はないが、取り扱い性の点で、50～200μmが好ましい。

【0085】高光沢性の不透明支持体としては、色材受容層の設けられる側の表面が40%以上の光沢度を有するものが好ましい。上記光沢度は、JIS P-8142（紙および板紙の75度鏡面光沢度試験方法）に記載の方法に従って求められる値である。具体的には、下記支持体が挙げられる。

【0086】例えば、アート紙、コート紙、キャストコート紙、銀塩写真用支持体等に使用されるRC紙、バライタ紙等の高光沢性の紙支持体；ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル類、ニトロセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロースエステル類、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等のプラスチックフィルムに白色顔料等を含有させて不透明にした（表面カレンダー処理が施されていてもよい。）高光沢性のフィルム；或いは、上記各種紙支持体、上記透明支持体若しくは白色顔料等を含有する高光沢性のフィルムの表面に、白色顔料を含有若しくは含有しないポリオレフィンの被覆層が設けられた支持体が挙げられる。更に、白色顔料含有発泡ポリエステルフィルム（例えば、ポリオレフィン微粒子を含有させ、延伸により空隙を形成した発泡PET）も好適に挙げることができる。

【0087】上記不透明支持体の厚みについても特に制

限はないが、取り扱い性の点で、50～300μmが好ましい。

【0088】また、上記支持体には、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、紫外線照射処理等を施したものを使用してもよい。

【0089】次に、上記紙支持体に用いられる原紙について詳述する。上記原紙としては、木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプに加えてポリプロピレンなどの合成パルプ、あるいはナイロンやポリエステルなどの合成繊維を用いて抄紙される。上記木材パルプとしては、LBKP、LBSP、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUKP、NUKPのいずれも用いることができるが、短繊維分の多いLBKP、NBSP、LBSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。但し、LBSPおよび／またはLDPの比率としては、10質量%以上、70質量%以下が好ましい。

【0090】上記パルプは、不純物の少ない化学パルプ（硫酸塩パルプや亜硫酸パルプ）が好ましく用いられ、漂白処理をおこなって白色度を向上させたパルプも有用である。

【0091】原紙中には、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどの白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、4級アンモニウム等の柔軟化剤などを適宜添加することができる。

【0092】抄紙に使用するパルプの濾水度としては、CSFの規定で200～500mlが好ましく、また、叩解後の繊維長が、JIS P-8207に規定される24メッシュ残分質量%と42メッシュ算分の質量%との和が30～70%が好ましい。なお、4メッシュ残分の質量%は20質量%以下であることが好ましい。

【0093】原紙の坪量としては、30～250gが好ましく、特に50～200gが好ましい。原紙の厚さとしては、40～250μmが好ましい。原紙は、抄紙段階または抄紙後にカレンダー処理して高平滑性を与えることもできる。原紙密度は0.7～1.2g/m<sup>2</sup>（JIS P-8118）が一般的である。更に、原紙剛度としては、JIS P-8143に規定される条件で20～200gが好ましい。

【0094】原紙表面には表面サイズ剤を塗布してもよく、表面サイズ剤としては、上記原紙中添加できるサイズと同様のサイズ剤を使用できる。原紙のpHは、JIS P-8113で規定された熱水抽出法により測定された場合、5～9であることが好ましい。

【0095】原紙表面および裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン（LDPE）および／または高密度のポリエチレン（HDPE）であるが、他のLLDPEやポリプロピレン等も一部使用する

ことができる。

【0096】特に、色材受容層を形成する側のポリエチレン層は、写真用印画紙で広くおこなわれているように、ルチルまたはアナターゼ型の酸化チタンをポリエチレン中に添加し、不透明度および白色度を改良したものが好ましい。ここで、酸化チタン含有量としては、ポリエチレンに対して、概ね3～20質量%が好ましく、4～13質量%がより好ましい。

【0097】ポリエチレン被覆紙は、光沢紙として用いることも、また、ポリエチレンを原紙表面上に溶融押し出してコーティングする際に、いわゆる型付け処理をおこなって通常の写真印画紙で得られるようなマット面や絹目面を形成したものも使用できる。

【0098】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例中の「%」は、特に指定しない限り「質量%」を表し、「WM」に続く数字は「重量平均分子量」を表し、「重合度」は「重量平均重合度」を表す。

【0099】[実施例1]

—支持体の作製—

秤量186 g/m<sup>2</sup>のアート紙（OK金藤；王子製紙（株）製）にコロナ放電処理をおこなった後、溶融押出機を用いて高密度ポリエチレンを厚さ19 μmとなるようにコーティングし、マット面からなる樹脂層を形成した（以下、樹脂層面を「裏面」と称する。）。この裏面側の樹脂層にさらにコロナ放電処理を施し、その後、帯電防止剤として、酸化アルミニウム（アルミナゾル10\*

〔第1の塗布液の組成〕

- ・イオン交換水 …167.5 kg
- ・気相法シリカ微粒子（無機微粒子） …30 kg  
（平均一次粒子径7 nm、レオロシール QS-30、（株）トクヤマ製）
- ・モノメチルジアリルアンモニウムクロライド …2.5 kg  
（カチオン性樹脂；日東紡（株）製、PAS-M-1、WM：2万、固形分濃度：60%）
- ・ホウ酸（5.3%） …23.0 kg
- ・ポリビニルアルコール7%水溶液 …95.18 kg  
（PVA124、（株）クラレ製、鹸化度98.5%、重合度2400）
- ・ポリオキシエチレンラウリルエーテル …18.22 kg  
（ノニオン系界面活性剤；エマルゲン109P（2%）、花王（株）製）
- ・ジエチレングリコールモノブチルエーテル（DEGMBE） …1.09 kg  
（高沸点有機溶剤）

【0103】—インクジェット記録用シートの作製—  
上記から得た第1の塗布液を、支持体のオモテ面にエクストルージョンダイコーターを用いて200 ml/m<sup>2</sup>の塗布量で塗布し（塗布工程）、熱風乾燥機にて80℃（風速3～8 m/sec）で塗布層の固形分濃度が20%になるまで乾燥させた。塗布層は、この期間恒率乾燥速度を示した。その直後、下記組成の塩基性溶液に30\*

〔塩基性溶液の組成〕

\*0、日産化学工業（株）製）と二酸化ケイ素（スノーテックスO、日産化学工業（株）製）とを1：2の比（質量比）で水に分散した分散液を、乾燥質量が0.2 g/m<sup>2</sup>となるように塗布した。

【0100】更に、樹脂層の設けられていない側のフェルト面（表面）側にコロナ放電処理を施した後、アナターゼ型二酸化チタン10%、微量の群青、および蛍光増白剤0.01%（対ポリエチレン）を含有する、MFR（メルトフローレート）3.8の低密度ポリエチレンを溶融押出機を用いて、厚み24 μmとなるように溶融押し出しし、高光沢な熱可塑性樹脂層を基紙の表面側に形成し（以下、この高光沢面を「オモテ面」と称する。）、支持体とした。なお、支持体のオモテ面は塗布液を塗布する前にコロナ放電処理をして使用した。

【0101】—第1の塗布液の調製—下記組成中のイオン交換水に気相法シリカ微粒子を混合し、これにモノメチルジアリルアンモニウムクロライドをさらに混合し、ナノマーザーLA31（ナノマーザー（株）製）を用いて、500 kg/m<sup>2</sup>の圧力で2回処理をおこなった。

20 その後、60分間攪拌をおこない、攪拌しながらホウ酸溶液（5.3%）を添加した。そこに、下記組成中のポリビニルアルコール7%水溶液を攪拌しながら加え、さらにポリオキシエチレンラウリルエーテルとジエチレングリコールモノブチルエーテルとを加え、pH3.5の色材受容層用塗布液を調製した。無機微粒子と水溶性樹脂との質量比（無機微粒子：水溶性樹脂）は、4.5：1であった。

【0102】

※秒浸漬して該塗布層上にその20 g/m<sup>2</sup>を付着させ、更に80℃下で10分間乾燥させた（乾燥工程）。これより、乾燥膜厚32 μmの色材受容層が設けられた本発明のインクジェット記録用シート（1）を作製した。該塩基性溶液のpHは9.5であった。

【0104】

23

- ・イオン交換水
- ・ポリアリルアミン10%水溶液（塩基性媒染剤）  
（PAA-10C、日東紡（株）製；重量平均分子量15000）
- ・塩化アンモニウム（表面pH調整剤）
- ・ポリオキシエチレンラウリルエーテル  
（ノニオン系界面活性剤；エマルゲン109P（2%）、花王（株）製）

【0105】〔実施例2〕実施例1の塩基性溶液を、下  
記組成の塩基性溶液（pH=9.5）に変更した以外は  
実施例1と同様にして本発明のインクジェット記録用シ\*

〔塩基性溶液の組成〕

- ・イオン交換水
- ・アンモニア水（25%）
- ・ポリアリルアミン10%水溶液（塩基性媒染剤）  
（PAA-10C、日東紡（株）製；重量平均分子量15000）
- ・塩化アンモニウム（表面pH調整剤）
- ・ポリオキシエチレンラウリルエーテル  
（ノニオン系界面活性剤；エマルゲン109P（2%）、花王（株）製）
- ・ホウ酸（100%）

【0107】〔比較例1〕実施例1の塩基性溶液の組成  
中のポリアリルアミン10%水溶液（塩基性媒染剤）を  
モノメチルジアリルアンモニウムクロライド（カチオン  
性樹脂；日東紡（株）製、PAS-M-1、WM：2  
万、固形分濃度：60%）に変更して酸性溶液（pH  
3.5）を調製した以外は実施例1と同様にして比較例  
のインクジェット記録用シート（1）を作製した。

【0108】〔比較例2〕実施例1において、ホウ酸を  
加えずに第1の塗布液（pH3.48）を調製し、塩基  
性溶液にホウ酸（100%）1.0kgを加えて塩基性  
溶液（pH8.0）を調製した以外は実施例1と同様に  
して比較例のインクジェット記録用シート（2）を作製  
した。

【0109】＜性能評価＞上記より得られた本発明のイ  
ンクジェット記録用シート（1）～（2）、並びに、比※

24

…34.7kg

…10.0kg

…0.3kg

…5.0kg

\*ート（2）を作製した。

【0106】

…33.75kg

…0.2kg

…10.0kg

…0.3kg

…5.0kg

…0.75kg

※比較例のインクジェット記録用シート（1）～（2）のそ  
れぞれについて、以下の評価をおこなった。

【0110】（光沢度）印画前の各インクジェット記録  
用シートの色材受容層表面における60°光沢度を、デ  
ジタル変角光沢度計（UGV-50DP、スガ試験機  
（株）製）にて測

【0111】（印画濃度）インクジェットプリンター  
（PM-900C、セイコーエプソン（株）製）によっ  
て、インクジェット記録用シートにK（黒）のベタ画像  
を印字し、3時間放置後、該印字面の反射濃度をX-r  
ite濃度計（X-rite社製）で測定した。以上の  
結果を下記表1に示す。

【0112】

【表1】

	色材受容層の形成	印画濃度(KDm)	光沢度(%)
実施例1	○	2.35	52
実施例2	○	2.30	50
比較例1	×	—	—
比較例2	○	2.00	42

【0113】上記表1に示すように、本発明のインクジ  
ェット記録用シート（1）及び（2）は、ホウ酸を第1  
の塗布液に入れず塩基性溶液に入れた比較例のインクジ  
ェット記録用シート（2）に比して、明らかに、光沢  
感、印画濃度に優れていることがわかる。一方、塩基性  
溶液に代えて酸性溶液を使用した比較例のインクジエッ  
ト記録用シート（1）は、水溶性樹脂の架橋反応が進ま

ず造膜を行うことができなかった。

【0114】

【発明の効果】本発明によれば、色材受容層がひび割れ  
等の発生がなく強固であると共に、画像の印画濃度、光  
沢感に優れるインクジェット記録用シートを提供するこ  
とができる。